



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

210 125

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 01 N 29/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N/ 2408 104

(22) 17.06.82

(44) 30.05.84

(71) siehe (72)

(72) HAUPTMANN, PETER, DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-PHYS.; DINGER, FRANK, DIPL.-CHEM.;  
SAEUBERLICH, RALPH, DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR QUANTITATIVEN BESCHREIBUNG DES EMULSIONS-, SUSPENSIONS- UND  
LÖSUNGSPOLYMERISATIONSVERLAUFES

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, mit dem es möglich ist, aus der während der Polymerisation bestimmten Ultraschallgeschwindigkeit augenblicklich quantitative Aussagen zum Zustand der Polymerisation zu machen. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß ein formelmäßiger Zusammenhang zwischen den Beiträgen der an der Polymerisation beteiligten Einzelkomponenten zur Gesamtschallgeschwindigkeit aufgestellt wurde und daß aus ihrer Messung somit quantifizierbare Rückschlüsse auf den Polymerisationszustand gemacht werden. Für diese quantitative Analyse ist die Kenntnis der Konzentrations- und Temperaturgradienten der Schallgeschwindigkeiten der Komponenten notwendig. Es sind im Prozeß sofort Aussagen zum Monomerumsatz, zur Monomer- und Polymerkonzentration, zur Polymerisationsgeschwindigkeit und zum Stabilisatoreinbau möglich. Da das Meßsignal digital vorliegt, eignet sich die Anwendung des Verfahrens zur Prozeßsteuerung und -optimierung. Es wurden die Zusammenhänge speziell für das Emulsions- und Suspensionspolymerisationsverfahren nach dem Zulauf- und batch-Prinzip und die Lösungspolymerisation ermittelt. Das Verfahren ist darüber hinaus überall dort einsetzbar, wo die Einflüsse der Teilkomponenten auf das gesamte akustische Verhalten nachweisbar sind.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 12

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

G 01 N 29/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP.G 01 N/ 2408 104

(22) 17.06.82

(44) 30.05.84

(71) siehe (72)

(72) HAUPTMANN, PETER, DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-PHYS.; DINGER, FRANK, DIPL.-CHEM.;  
SAEUBERLICH, RALPH, DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR QUANTITATIVEN BESCHREIBUNG DES EMULSIONS-, SUSPENSIONS- UND  
LÖSUNGSPOLYMERISATIONSVERLAUFES

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, mit dem es möglich ist, aus der während der Polymerisation bestimmten Ultraschallgeschwindigkeit augenblicklich quantitative Aussagen zum Zustand der Polymerisation zu machen. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß ein formelmäßiger Zusammenhang zwischen den Beiträgen der an der Polymerisation beteiligten Einzelkomponenten zur Gesamtschallgeschwindigkeit aufgestellt wurde und daß aus ihrer Messung somit quantifizierbare Rückschlüsse auf den Polymerisationszustand gemacht werden. Für diese quantitative Analyse ist die Kenntnis der Konzentrations- und Temperaturgradienten der Schallgeschwindigkeiten der Komponenten notwendig. Es sind im Prozeß sofort Aussagen zum Monomerumsatz, zur Monomer- und Polymerkonzentration, zur Polymerisationsgeschwindigkeit und zum Stabilisatoreinbau möglich. Da das Meßsignal digital vorliegt, eignet sich die Anwendung des Verfahrens zur Prozeßsteuerung und -optimierung. Es wurden die Zusammenhänge speziell für das Emulsions- und Suspensionspolymerisationsverfahren nach dem Zulauf- und batch-Prinzip und die Lösungspolymerisation ermittelt. Das Verfahren ist darüber hinaus überall dort einsetzbar, wo die Einflüsse der Teilkomponenten auf das gesamte akustische Verhalten nachweisbar sind.

Zur PS Nr. 210125.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

240810 4

Titel der Erfindung

Verfahren zur quantitativen Beschreibung des Emulsions-, Suspensions- und Lösungspolymerisationsverlaufes

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem quantitative Aussagen zum Polymerisationsprozeß nach dem Emulsions-, Suspensions- und Lösungsverfahren getroffen werden können und somit ist der Polymerisationsprozeß kontrollierbar und steuerbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Verlauf von Polymerisationen nach dem Emulsionsverfahren wird von den eingesetzten Stoffanteilen (Monomer, Dispersions- bzw. Lösungsmittel, Initiator usw.) und den gewählten Zustandsparametern (Temperatur, Rührgeschwindigkeit u.a.) bestimmt. Der konkrete Polymerisationsverlauf ist abhängig vom komplexen Wechselspiel der einzelnen Einflußgrößen. Ein gewünschtes Endprodukt ist nur erreichbar, wenn ein bestimmter Reaktionsverlauf eingehalten wird. Der Umsatz ist dafür ein mögliches Maß.

Zu seiner Bestimmung existieren verschiedene Verfahren.

So wird bei der technischen Polymerisation nach dem Zulaufverfahren aus der zugegebenen und der im Rückflußkühler erhaltenen Monomermenge auf das verbrauchte Monomere geschlossen. Allerdings ist nicht bekannt, ob dieses vollständig umgesetzt ist im Prozeß. Das wird durch Probenziehen und Behandlung dieser Proben ermittelt /nach TGL 21 134, 14 303 und 9882/. Das Ergebnis liegt dann zeitverzögert vor. Es kann nur im Nachhinein bzw. überhaupt nicht auf den Prozeß Einfluß genommen werden. Bei der batch-Polymerisation von Dispersionen wird durch Probenziehen und nachfolgende Wasserdampfdestillation auf den Polymerisationszustand geschlossen. Auch hier existiert die Information nicht augenblicklich. Außerdem gestattet der Umsatz nur eine indirekte Aussage zum Verlauf.

Teilweise wird bei technisch realisierten Verfahren aus der Leistungsaufnahme des Rührers auf den Polymerisationsverlauf geschlossen. Neuerdings wird kalorimetrisch die Wärmeaufnahme des Reaktionssystems ermittelt. Die mit diesen Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind nicht genau.

Instabilitäten des Polymerisationsverlaufes, unerwünschter Prozeßablauf lassen sich häufig erst am Prozeßende erkennen. Mangelnde Qualität des Endproduktes sind die Folge, die mit ökonomischen Verlusten verbunden sind.

Ultraschall eignet sich zur Prozeßkontrolle, da Ultraschallparameter sehr empfindlich auf Eigenschaftsänderungen beliebiger Medien reagieren und die Ultraschallausbreitung nicht an Transparenz des Mediums gebunden ist sowie nicht zu unerwünschten Beeinflussungen des Prozesses führt. Problematisch

und nichttrivial sind die Zusammenhänge zwischen Schallparametern und verschiedenen Stoffkomponenten bei Mehrstoffsystemen. Ein wesentlicher Einfluß der Zustandsparameter (Druck, Temperatur) liegt vor.

Papadakis (J. Appl. Phys. 45 (1974), 1218) und Zacharias (in W.P. Mason "Physical Acoustics", Vol. 12, Acaswmic Press (1976), 362) beschreiben erstmals die technologischen Anwendungen von Ultraschall zur Polymerkontrolle bei deren Herstellung. Nach DE OS 29 31 282 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Messen von Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften während eines Polymerisationsprozesses bekannt. Aus der Schalldämpfung und deren Änderung wird qualitativ auf die Anfangs- und Endphase der Polymerisation geschlossen. Im mittleren Umsatzbereich sind die Informationen gering. Quantitative Aussagen können allgemein nicht gemacht werden.

Im DD WP G 01/N/230 789/7 wird die Schallgeschwindigkeit als geeignetes Mittel zur Verfolgung des Polymerisationsverlaufes beschrieben. Da sie genauer gemessen werden kann als die Dämpfung und digital weiterverarbeitbar ist, wird gezeigt, daß damit das Emulsions-Verfahren charakterisierbar ist.

Zur allgemeinen Prüfung der Eigenschaften unterschiedlichster Medien existieren viele Patentschriften (z.B. SU G 01 N 29/02 838 551, DE G 01 N 29/02 OS-AS 271 1833, OS-AS 2024882; US G 01 N 29/02 4212 201, 4145917, 4065958). Nicht eine dieser Schriften bezieht sich auf polymere Systeme und zeigt Möglichkeiten zur Verfolgung kinetischer Vorgänge auf.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Polymerisationsverläufe meßtechnisch zu erfassen und quantitativ zu beschreiben. Damit wird die Möglichkeit geschaffen, den Polymerisationsprozeß zu steuern und zu optimieren. Einsparung von Rohstoffen, Einstellung einer bestimmten Qualität des Endproduktes und Arbeitszeiteinsparung sind die Folge.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur quantitativen Beschreibung der Emulsions-, Suspensions- und Lösungspolymerisation unabhängig von der Polymerisationstechnologie auf der Grundlage der Messung der Ultraschallgeschwindigkeit  $c$  während der Polymerisation zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der komplizierte Zusammenhang zwischen Ultraschallgeschwindigkeit  $c$  und Polymergehalt, gelöstem und nicht gelöstem Monomeren, gelöstem und adsorbiertem Stabilisator, Initiator und Elektrolyten gefunden und mathematisch dargestellt wird. Alle Komponenten haben spezifische Verläufe  $c = c(k, T)$  wobei  $k$  die Konzentration,  $T$  die Temperatur ist. Diese Abhängigkeiten müssen durch Eichmessungen bekannt sein. Ihr Verlauf braucht nicht einfachen Abhängigkeiten gehorchen. Überraschenderweise sind trotz komplizierter Zusammenhänge der Teilkomponenten eindeutige Aussagen aus der Schallgeschwindigkeit  $c$  zum Polymerisationszustand möglich. Bei bekannter Meßtemperatur ist die gemessene Ultraschallgeschwindigkeit  $c$  der Dispersion und Sus-

pension:

$$C = c_{DM} + k^{P+S} \cdot \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{P+S} + k_L^M \cdot \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} + \left( k_{ges.}^M - k_L^M \right) \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} + k^J \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^J + k^E \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^E$$

$c_{DM}$  ist die Geschwindigkeit des Dispersionsmittels,  $k^{P+S}$  die Konzentration an Polymeren und Stabilisator,  $k_L^M$  die Grenzkonzentration des gelösten Monomeren,  $k_{ges.}^M$  die Gesamtmonomerkonzentration an Monomeren,  $k^I$  die des Initiators und  $k^E$  die von Puffern.

Die einzelnen  $\left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)$  entsprechen den Konzentrationsgradienten.  $M < L$  bedeutet der Bereich, in dem das Monomere noch gelöst ist (bis zur Konzentration  $k_L$ ). Bei höheren Konzentrationen ist das Monomere in anderem Zustand im Dispersionsmittel vorhanden. Die gemessene Ultraschallgeschwindigkeit bei der Lösungspolymerisation setzt sich wie folgt zusammen:

$$C = c_{LM} + k^P \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P + k^M \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^M + k^J \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^J$$

wobei  $c_{LM}$  die Ultraschallgeschwindigkeit des Lösungsmittels,  $k^P$ ,  $k^M$  und  $k^I$  die Konzentrationen des Polymeren, Monomeren und Initiators sowie  $\left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)$  die entsprechenden Konzentrationsgradienten der Ultraschall-

geschwindigkeiten bedeuten.

Der Augenblickswert von  $c$  gestattet zum Beispiel  $k^P + S$  bzw.  $k^P$  zu berechnen. Dabei ergeben sich keine linearen Verläufe hinsichtlich der Zeitabhängigkeit. Die konkrete Abhängigkeit charakterisiert aber nun gerade den Prozeßablauf, weist auf Umsatz, Monomer-verarbeitung, Instabilitäten im Prozeß, Art und Zeit der Stabilisatoreinarbeitung hin. Die Zeitdifferentiation der  $c$  - Verläufe liefert Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist nach Bereitstellung der digitalen Größe Schallgeschwindigkeit quantitativ der Polymerisationsverlauf beschreibbar. Die Informationen zum Prozeß gestatten, gezielte Prozeßabläufe einzustellen und Abweichungen frühzeitig zu erkennen. Das Verfahren erlaubt es somit, mittels Ultraschall Prozeßsteuerungen bei Emulsions-, Suspensions- und Lösungspolymerisationsverfahren und anderen Reaktionen ähnlichen Ablaufes zu realisieren.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

##### Beispiel 1    Unstabilisierte Emulsionspolymerisation von Vinylacetat nach dem Monomerzulaufverfahren

Polymerisiert wurde in einem 2 l-Glasautoklav, der einen Rückflußkühler, eine Meßeinrichtung für die Ultraschallgeschwindigkeit sowie für die Temperatur enthielt und an den Dosiereinrichtungen für Monomer und Initiator angeschlossen waren. Die Rührgeschwindigkeit betrug  $200 \text{ sec}^{-1}$ . Eingesetzt waren 1200 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 300 g Vinylacetat und 3 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  als Initiator. Die



Polymerisationstemperatur betrug  $67^{\circ}\text{C}$ . Die Hälfte des Initiators wurde zu Beginn, der Rest diskontinuierlich während der Polymerisation zugegeben. Vinylacetat wurde kontinuierlich mit einer Dosiergeschwindigkeit von  $4,06 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l H}_2\text{O} \cdot \text{sec}$  zudosiert, der Zulauf war nach 120 Minuten beendet. Vor Beginn der Reaktion wurden experimentell die Werte für  $c_{\text{DM}}$ ,

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta k}\right)^{\text{P}}, \left(\frac{\Delta c}{\Delta k}\right)^{\text{M}} < L, \left(\frac{\Delta c}{\Delta k}\right)^{\text{M}} > L \text{ und } k_{\text{L}}^{\text{M}} \text{ bestimmt.}$$

Die Ultraschallgeschwindigkeit wurde bis 40 Minuten alle 2 Minuten, danach alle 5 Minuten erfaßt.

Figur 1, Kurve a zeigt die gemessene Ultraschallgeschwindigkeit  $c$ , Figur 2, Kurve a zeigt die nach der für die Emulsionspolymerisation zutreffende Gleichung

berechnete Monomerkonzentration  $k^{\text{M}}$ , Figur 3, Kurve a zeigt die nach der gleichen Gleichung berechnete

Polymerkonzentration  $k^{\text{P}}$ , und Figur 4, Kurve a zeigt die zwischen 2 Meßpunkten ermittelte Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{\text{P}}$ .

Parallel zu den Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen wurden gravimetrische Polymerbestimmungen (Doppelbestimmung) durchgeführt, die maximale Abweichung betrug 0,1 Gew. %.

### Beispiel 2    Stabilisierte Emulsionspolymerisation von Vinylacetat nach dem Monomerzulaufverfahren

Polymerisiert wurde in dem gleichen Autoklav wie bei Ausführungsbeispiel 1, die Rührgeschwindigkeit betrug  $240 \text{ sec}^{-1}$ . Die Polymerisationstemperatur betrug  $70^{\circ}\text{C}$ . Eingesetzt wurden 800 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 742 g Vinylacetat, 40 g Emulgator, 371 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und 742 g Natriumacetat. Die Hälfte des Initiators wurde wiederum zu Beginn der Reaktion zugegeben, der Rest wurde kontinuierlich

zudosiert. Die Dosiergeschwindigkeit für Vinylacetat betrug  $8,38 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l H}_2\text{O} \cdot \text{sec.}$ , der Zulauf war nach 230 Minuten beendet. Die Meßwerte wurden bis 60 Minuten alle 2, danach alle 5 Minuten erfaßt. Vor Beginn der Reaktion wurden experimentell die

Werte für  $c_{\text{DM}}$ ,  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})^{\text{P} + \text{S}}$ ,  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})^{\text{M} < \text{L}}$ ,  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})^{\text{M} > \text{L}}$ ,  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})^{\text{I}}$ ,  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})^{\text{E}}$  und  $k_{\text{I}}^{\text{M}}$  ermittelt.

Figur 1, Kurve a zeigt die gemessene Ultraschallgeschwindigkeit  $c$ , Figur 2, Kurve b zeigt die nach derselben Gleichung wie bei Ausführungsbeispiel 1 berechnete Monomerkonzentration  $k^{\text{M}}$ , Figur 3, Kurve b zeigt die nach derselben Gleichung berechnete Polymerkonzentration  $k^{\text{P}}$  und Figur 4, Kurve b zeigt die zwischen zwei Meßpunkten ermittelte Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{\text{P}}$ .

Parallel dazu durchgeführte gravimetrische Polymerbestimmungen (Doppelbestimmung) zeigten eine maximale Abweichung von 0,1 Gew %.

### Beispiel 3    Lösungspolymerisation von Vinylacetat in Methanol

Polymerisiert wurde in dem gleichen Autoklaven wie bei Ausführungsbeispiel 1. Die Rührgeschwindigkeit betrug  $200 \text{ sec}^{-1}$ . Die Polymerisationstemperatur betrug  $60^{\circ}\text{C}$ . Eingesetzt wurden 725 g Vinylacetat, 275 g Methanol und 0,435 g Diisopropylpercarbonat als Initiator. Methanol und Vinylacetat sowie zwei Drittel des Initiators wurden zu Beginn der Reaktion vorgelegt, der Rest Initiator wurde nach 2,5 Stunden zugegeben. Die Meßwerte wurden alle 2 Minuten erfaßt. Vor Beginn der Reaktion wurden experimentell die Werte für  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})^{\text{P}}$  und  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})^{\text{M}}$  ermittelt, der Ini-

tiator wurde wegen seiner geringen Konzentration vernachlässigt. Figur 1, Kurve c zeigt die gemessene Ultraschallgeschwindigkeit  $c$ , Figur 2, Kurve c zeigt die aus der für die Lösungspolymerisation zutreffenden Gleichung berechnete Monomerkonzentration  $k^M$ , Figur 3, Kurve c zeigt die nach derselben Gleichung berechnete Polymerkonzentration  $k^P$  und Figur 4, Kurve c zeigt die zwischen 2 Meßpunkten ermittelte Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_p$ . Parallel zu den Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen wurden gravimetrische Polymerbestimmungen (Doppelbestimmung) durchgeführt, die maximale Abweichung betrug 0,2 Gew. %.

## Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur quantitativen Beschreibung des Emulsions-, Suspensions- und Lösungspolymerisationsverlaufes dadurch gekennzeichnet, daß aus der experimentell bestimmten Ultraschallgeschwindigkeit  $c$  während der Polymerisation über die Beziehung

$$C = c_{DM/LM} + \sum k \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)$$

mit  $c_{DM/LM}$  der Ultraschallgeschwindigkeit des Dispersions- bzw. Lösungsmittels,  $k$  der Konzentration der Reaktionspartner und  $\left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)$  der Ultraschallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizienten der Reaktionspartner augenblicklich quantifizierte Werte zum Monomerumsatz, der Monomerkonzentration, der Polymerkonzentration, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Stabilisator-einbau vorliegen, die zur Optimierung des Prozeßablaufes und zu seiner Steuerung dienen, wobei keine Abhängigkeit von der Polymerisationstechnologie besteht.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Emulsions- und Suspensionspolymerisation unabhängig von der Polymerisationstechnologie die Beziehung

$$\begin{aligned} C = & c_{DM} + k^{P+S} \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{P+S} + k_L^M \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} \\ & + \left( k_{ges.}^M - k_L^M \right) \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} \\ & + k^J \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^J + k^E \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^E \end{aligned}$$

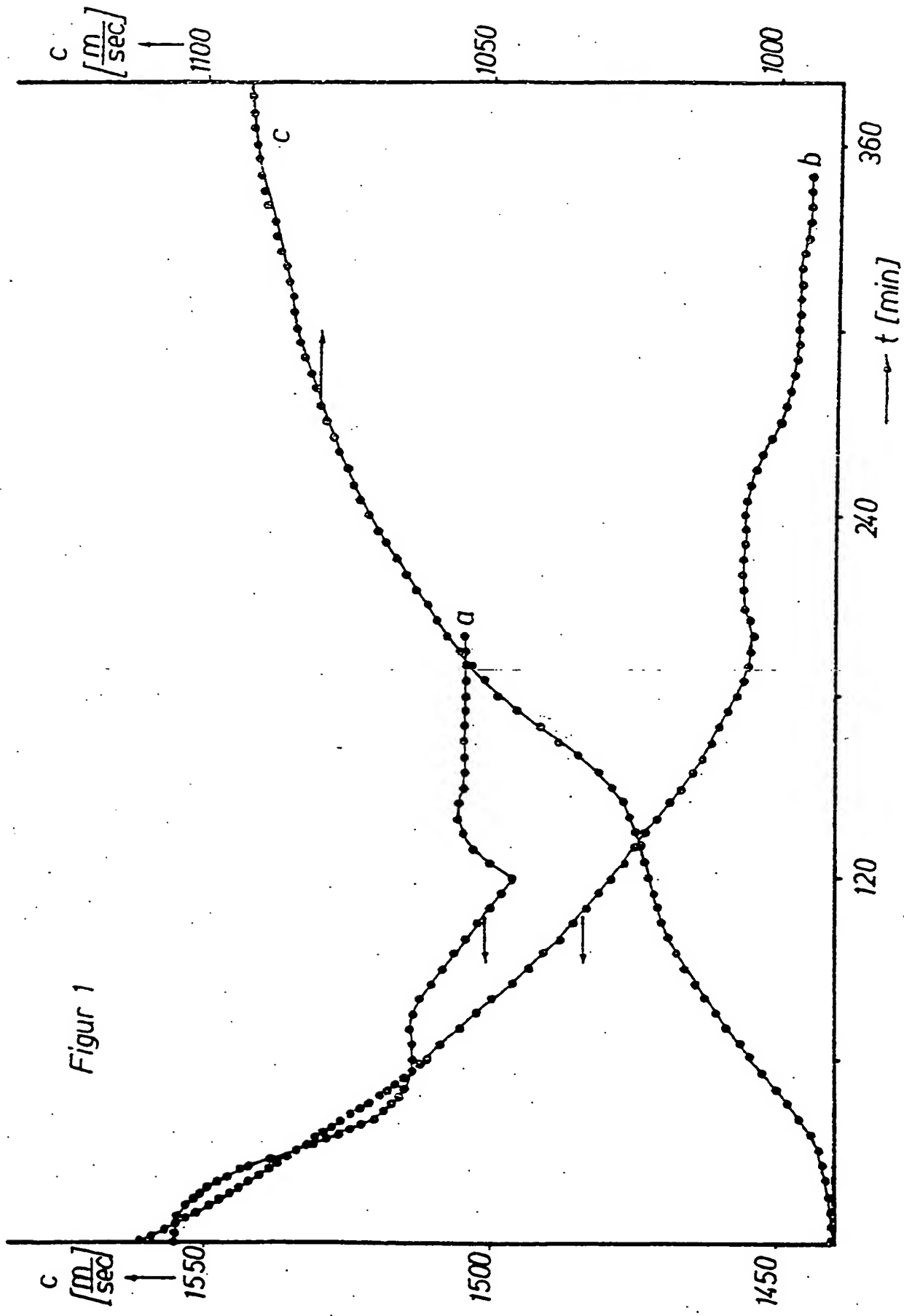
mit  $c_{DM}$  der Ultraschallgeschwindigkeit des Dispersionsmittels,  $k^P + S$  der Konzentration des Polymers plus Stabilisator,  $k_L^M$  der Grenzkonzentration des gelösten Monomeren,  $k_{gesamt}^M$  der Grenzkonzentration des Monomeren,  $K^I$  der Konzentration des Initiators,  $k^E$  der Konzentration von Elektrolyten, sowie  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})$  den entsprechenden bekannten Konzentrationskoeffizienten der Ultraschallgeschwindigkeit gilt.

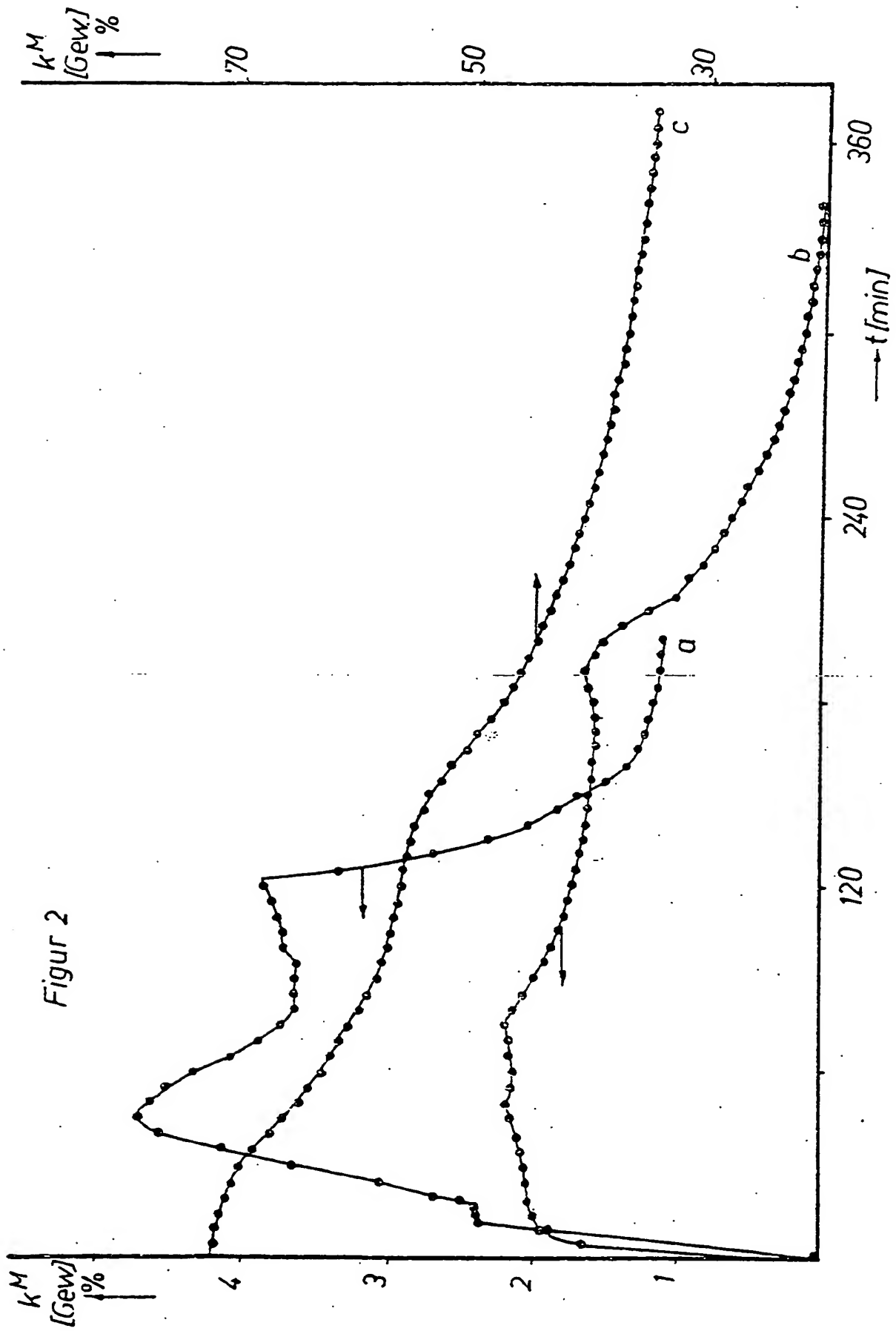
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Lösungspolymerisation die Beziehung

$$C = c_{LM} + k^P \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P + k^M \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^M + k^I \left( \frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^I$$

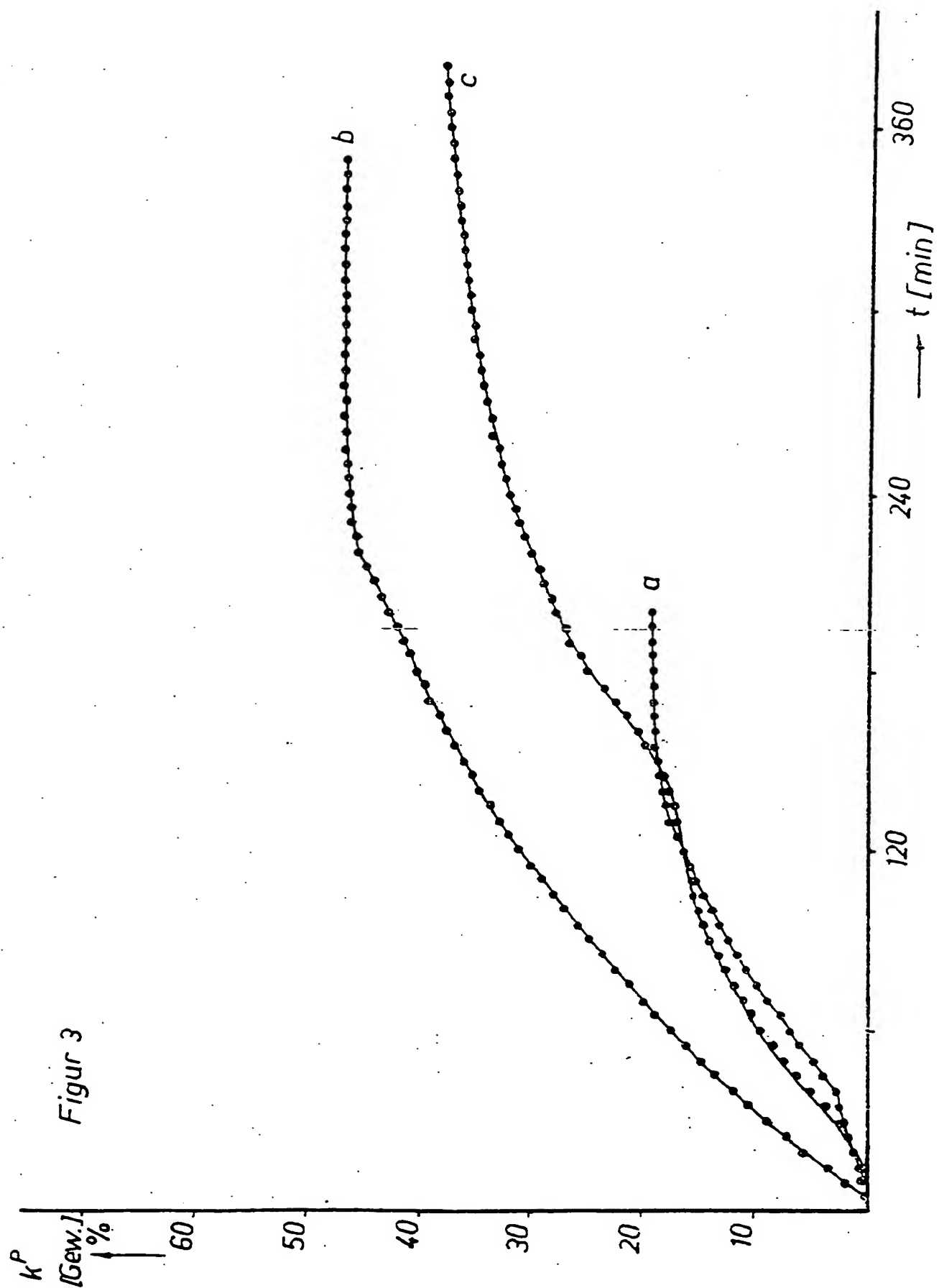
mit  $c_{LM}$  der Ultraschallgeschwindigkeit des Lösungsmittels,  $k^P$ ,  $k^M$  und  $k^I$  den Konzentrationen des Polymers, des Monomers und des Initiators sowie  $(\frac{\Delta c}{\Delta k})$  den entsprechenden Konzentrationskoeffizienten der Ultraschallgeschwindigkeit gilt.

Hierzu 4 Blatt Zeichnungen.





Figur 2





Figur 4

